

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-343353

(P2002-343353A)

(43) 公開日 平成14年11月29日 (2002. 11. 29)

(51) Int. CL<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード (参考)

H 0 1 M 4/58  
4/02  
10/40H 0 1 M 4/58  
4/02  
10/405 H 0 2 9  
D 5 H 0 5 0  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-140968 (P2001-140968)

(22) 出願日 平成13年5月11日 (2001. 5. 11)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 中澤 一幸

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72) 発明者 宮本 仁和

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74) 代理人 100078064

弁理士 三輪 鐵雄

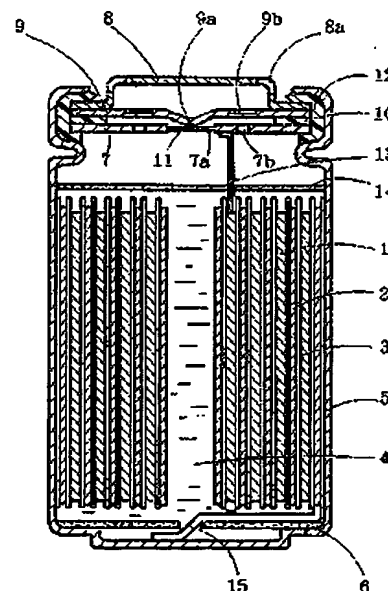
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量で、かつサイクル特性および負荷特性が優れた非水二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオンをドーブ・脱ドーブし得る活物質を主たる成分とする正極と、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブし得る活物質を主たる成分とする負極と、リチウム塩を含む非水電解質を有する非水二次電池において、前記負極の活物質として、X線回折により求められる黒鉛層間距離 $d_{002}$  (002面の間隔)の値が、 $d_{002} < 0.3360 \text{ nm}$ である天然黒鉛または人造黒鉛からなる黒鉛(1)と、X線回折により求められる黒鉛層間距離 $d_{002}$  (002面の間隔)の値が、 $0.3360 \text{ nm} \leq d_{002} \leq 0.3375 \text{ nm}$ である人造黒鉛からなる黒鉛(2)との重量比が90:10~30:70の混合物を用いて、非水二次電池を構成する。



(2)

特開2002-343353

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンをドーブ・脱ドーブし得る活物質を主たる成分とする正極と、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブし得る活物質を主たる成分とする負極と、リチウム塩を含む非水電解質を有する非水二次電池において、前記負極の活物質として、X線回折により求められる黒鉛層間距離 $d_{002}$ （002面の間隔）の値が、 $d_{002} < 0.3360 \text{ nm}$ である天然黒鉛または人造黒鉛からなる黒鉛（1）と、X線回折により求められる黒鉛層間距離 $d_{002}$ （002面の間隔）の値が、 $0.3360 \text{ nm} \leq d_{002} \leq 0.3375 \text{ nm}$ である人造黒鉛からなる黒鉛（2）との重量比が90：10～30：70の混合物を用いたことを特徴とする非水二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水二次電池に関し、さらに詳しくは、高容量で、かつサイクル特性および負荷特性が優れた非水二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池で代表される非水二次電池は、エネルギー密度が高く、かつ小型、軽量化が図れることから、ポータブル電子機器の電源として既に多用されているが、電子機器の小型化に伴い、この非水二次電池に対してもさらなる小型化、高容量化が要求されている。

【0003】そのような高容量化の手段の一つとして、正極や負極の活物質自身の高容量化が考えられる。現在、正極活物質として用いられている $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNiO}_2$ などは、ほとんど理論容量に近い物質が得られているが、実際の電池では脱ドーブし得るリチウムイオンはその半分～6割程度である。これは、より多くのリチウムイオンを脱ドーブすることは、正極をより高電位まで使用することになり、そのような高電位になると、電解液（液状電解質）の分解などが生じやすくなって、安全面での問題が大きくなっていくからである。したがって、 $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNiO}_2$ などの正極活物質では現在以上の容量増加は難しい。

【0004】一方、負極の活物質として用いられている黒鉛質材料は、容量が $340 \text{ mAh/g}$ 程度であり、理想的な黒鉛結晶の理論容量の $372 \text{ mAh/g}$ に達するまでには、まだ1割程度の増加の余地がある。しかしながら、黒鉛は、一般に高結晶になるほどドーブ・脱ドーブし得るリチウムイオンの量は増加するものの、高結晶になるほど粒子形状が鱗片状になって、負極の反応面（つまり、正極に対向する面）に対して平行またはそれに近い方向に配向しやすくなる。ところが、電池反応時のリチウムイオンの移動方向は、負極の反応面に対して垂直の方向であるため、実際に電池にした場合、リチウムイオンが拡散しにくくなり、そのため、サイクル特性や負荷特性が低下するという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような高容量負極材料の使用に伴って生じるサイクル特性や負荷特性の低下を抑制し、高容量で、かつサイクル特性および負荷特性が優れた非水二次電池を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブし得る活物質を主成分とする正極と、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブし得る活物質を主成分とする負極と、リチウム塩を含む非水電解質を有する非水二次電池において、前記負極の活物質として、X線回折により求められる黒鉛層間距離 $d_{002}$ （002面の間隔）の値が、 $d_{002} < 0.3360 \text{ nm}$ である結晶性の高い天然黒鉛または人造黒鉛からなる黒鉛（1）と、X線回折により求められる黒鉛層間距離 $d_{002}$ （002面の間隔）の値が、 $0.3360 \text{ nm} \leq d_{002} \leq 0.3375 \text{ nm}$ である人造黒鉛からなる黒鉛（2）との重量比が90：10～30：70の混合物を用いることによって、上記課題を解決したものである。

【0007】すなわち、高結晶性で高容量化が可能な黒鉛（1）と、それとは黒鉛層間距離 $d_{002}$ が異なっていて結晶性も異なり鱗片状の形状が黒鉛（1）ほどには発達していない黒鉛（2）とを上記特定割合で混合することにより、高結晶性の黒鉛（1）による高容量を保持しながら、その配向性に基づくサイクル特性や負荷特性の低下を黒鉛（2）の使用により解消して、高容量で、かつサイクル特性および負荷特性が優れた非水二次電池を提供し、上記課題を解決したものである。

【0008】上記黒鉛（1）と黒鉛（2）との混合比は、前記のように重量比で90：10～30：70であり、黒鉛（1）の割合が上記より少ない場合は、容量が低下し、黒鉛（1）の割合が上記より多い場合は、サイクル特性や負荷特性が低下する。そして、上記黒鉛（1）と黒鉛（2）との混合比としては、特に85：15～50：50が好ましい。

【0009】上記のように本発明の非水二次電池の負極においては、結晶性の高い黒鉛（1）に、黒鉛（1）ほどには鱗片形状の発達していない黒鉛（2）を混合することによって、黒鉛（1）の負極の反応面に平行方向への配向を抑制しているが、実際に、負極の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察してみると、黒鉛（1）のみを用いた場合に比べて、黒鉛（2）を混合したものの方が、黒鉛（1）の粒子の多くが負極の反応面に対して非平行になっていることが確認できる。特に黒鉛（2）としてメソカーボンマイクロビーズのような形状が球状に近い黒鉛粒子を用いた場合は、黒鉛（1）の配向性を抑制する効果が大きく、この負極を用いた電池では、結晶性が高く高容量の黒鉛（1）の長所を生かしつつ、優れたサイクル特性および負荷特性を得ることができる。

(3)

特開2002-343353

3

【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。また、本発明の特徴は、前記黒鉛(1)と黒鉛(2)とを特定割合で混合して負極活物質として用いる点にあり、正極材料、電解液、セパレータなどの電池を構成する他の材料・部品については特に制限はなく、これまで使用しないしは提案されてきた種々のものを用いることができる。

【0011】まず、上記の黒鉛層間距離 $d_{002}$ の値が、 $d_{002} < 0.3360 \text{ nm}$ である天然黒鉛または人造黒鉛からなる黒鉛(1)は、その平均粒径が $10 \sim 45 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、黒鉛層間距離 $d_{002}$ の値が、 $0.3360 \text{ nm} \leq d_{002} \leq 0.3375 \text{ nm}$ である人造黒鉛からなる黒鉛(2)は、その平均粒径が $3 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。そして、黒鉛の層間距離 $d_{002}$ は、その値が小さくなるほど結晶性が高くなるので、黒鉛の層間距離 $d_{002}$ が理論上 $0.3354 \text{ nm}$ のものが黒鉛(1)として使用可能であり、この黒鉛(1)の層間距離 $d_{002}$ としては $0.3358 \text{ nm}$ 以下が特に好ましい。また、黒鉛(2)の層間距離 $d_{002}$ の値は、黒鉛(1)の配向性に基づくサイクル特性や負荷特性を改善するために高い方が好ましいが、高くなると容量が低下することになるので、 $0.3362 \text{ nm} \leq d_{002} \leq 0.3370 \text{ nm}$ が好ましい。そして、黒鉛(1)に属するものとしては、例えば、天然黒鉛や、キッシュ黒鉛およびそれらを母材として表面を黒鉛質または炭素質で被覆した人造黒鉛などからなり上記 $d_{002}$ を有するものが挙げられ、黒鉛(2)に属するものとしては、例えば、メソカーボンマイクロビーズ、コークス黒鉛化品、メソカーボンファイバーなどの人造黒鉛からなり上記 $d_{002}$ を有するものが挙げられる。

【0012】負極は、上記黒鉛(1)と黒鉛(2)との混合物からなる活物質を主たる成分とし、その黒鉛混合物と結着剤などを含むペーストを集電体に塗布し、乾燥して負極活物質含有層を形成し、必要に応じて圧延処理する工程を経由することによって作製される。ただし、負極の作製方法は、上記例示の方法のみに限られることなく、他の方法であってもよい。また、必要に応じて、導電助剤を用いてもよい。なお、本発明においては、上記黒鉛(1)と黒鉛(2)との混合物を負極活物質として用いるとしているが、上記ペーストの調製にあたって、黒鉛(1)と黒鉛(2)とはあらかじめ混合しておくことは必ずしも必要でなく、上記ペーストの調製時に混合してもよい。また、上記黒鉛(1)と黒鉛(2)との混合物の特性が損なわれない範囲内であれば他の負極活物質を併用してもよい。

【0013】上記負極と対向させる正極の活物質として

10

は、例えば、リチウム含有遷移金属カルコゲナイドが用いられる。このリチウム含有遷移金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ などのコバルト酸リチウム、 $\text{LiNiO}_2$ などのニッケル酸リチウム、 $\text{LiMnO}_2$ などのマンガン酸リチウムや、それらの遷移金属の一部を異種元素で置換したものなどが挙げられる。そして、正極は、上記活物質を主たる成分とし、該正極活物質と結着剤と導電助剤とを含むペーストを集電体に塗布し、乾燥して正極活物質含有層を形成し、必要に応じて圧延処理する工程を経由することによって作製される。ただし、正極の作製方法も、上記例示の方法のみに限られることなく、他の方法であってもよい。

【0014】本発明において、正極や負極の作製にあたり使用する結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴムなどが挙げられる。

【0015】また、導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維などを用いることができるほか、金属粉、金属微粒子なども用いることができる。

【0016】正極の作製にあたって用いる集電体は基体としての作用を兼ねるものであるが、その正極の集電体としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはそれらの合金からなる箔、パンチドメタル、エキスパンドメタル、網などを用いることができる。また、負極の作製にあたって用いる集電体も基体としての作用を兼ねるものであるが、その負極の集電体としては、例えば、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはそれらの合金からなる箔、パンチドメタル、エキスパンドメタル、網などを用いることができる。

【0017】本発明の非水二次電池において、電解質としては、通常、電解液と呼ばれる液状電解質（以下、「電解液」という）が用いられる。その電解液としては有機溶媒にリチウム塩を溶解させた有機溶媒系の非水電解液が用いられる。その電解液の溶媒は特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピオンカーボネートなどの鎖状エステル、あるいは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネートなどの誘電率の高い環状エステル、あるいは鎖状エステルと環状エステルとの混合溶媒などが挙げられ、特に鎖状エステルを主溶媒とした環状エステルとの混合溶媒が好ましい。

【0018】電解液の溶質としてのリチウム塩は、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_5(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Li}_2\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5$

40

50

(4)

特開2002-343353

5

、 $\text{SO}_2$  ( $n \geq 2$ ) などを用いることができる。電解液中におけるリチウム塩の濃度は、特に限定されるものではないが、 $0.3 \sim 1.7 \text{ mol/l}$  が好ましい。

【0019】本発明において、電解質としては、上記電解液（液状電解質）以外にも、ゲル状ポリマー電解質や固体電解質を用いることができる。

【0020】ゲル状ポリマー電解質は、上記電解液をゲル化剤によってゲル化したものに相当するが、そのゲル化にあたっては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサライド、ポリアクリロニトリルなどの直鎖状ポリマーまたはそれらのコポリマー、紫外線、電子線、可視光線、遠赤外線などの活性光線の照射によりポリマー化する多官能モノマー（例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの四官能以上のアクリレートおよび上記アクリレートと同様の四官能以上のメタクリレートなど）などが用いられる。ただし、モノマーの場合、モノマーそのものが電解液をゲル化させるのではなく、上記モノマーをポリマー化したポリマーがゲル化剤として作用する。

【0021】上記のように多官能モノマーを用いて電解液をゲル化させる場合、必要であれば、重合開始剤として、例えば、ベンゾイル類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、ベンゾイルフェニルフォスフィンオキサライド類、アセトフェノン類、チオキサントン類、アントラキノン類などを使用することができ、さらに重合開始剤の増感剤としてアルキルアミン類、アミノエステルなども使用することもできる。

【0022】そして、固体電解質としては、無機系固体電解質、有機系固体電解質のいずれも用いることができる。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はそれらの実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することができる。なお、実施例の説明に先立ち、実施例などにおいて用いる黒鉛について説明する。

黒鉛（1）に属するもの：

黒鉛A： $d_{002} = 0.3357 \text{ nm}$ 、平均粒径  $25 \mu\text{m}$  の人造黒鉛

黒鉛B： $d_{002} = 0.3355 \text{ nm}$ 、平均粒径  $21 \mu\text{m}$  の天然黒鉛

黒鉛（2）に属するもの：

黒鉛C： $d_{002} = 0.3363 \text{ nm}$ 、平均粒径  $16 \mu\text{m}$  の人造黒鉛

黒鉛D： $d_{002} = 0.3364 \text{ nm}$ 、平均粒径  $6 \mu\text{m}$  の人造黒鉛

6

黒鉛（1）、黒鉛（2）のいずれにも属しないもの：

黒鉛E： $d_{002} = 0.3378 \text{ nm}$ 、平均粒径  $18 \mu\text{m}$  の人造黒鉛

【0024】実施例1

負極活物質として、上記黒鉛Aと黒鉛Cとを重量比で50：50で混合したものを用いた。そして、上記黒鉛混合物92重量部に対して、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを8重量部添加して混合した。ただし、混合は、上記ポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンにあらかじめ溶解しておき、このポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液に前記負極活物質としての黒鉛混合物を加えて混合分散してスラリー状の負極活物質含有ペーストを調製した。この負極活物質含有ペーストを厚さ  $15 \mu\text{m}$  の銅箔からなる負極集電体上に所定量均一に塗布し、乾燥して負極活物質含有層を形成した。同様に、上記銅箔からなる負極集電体の裏面にも上記負極活物質含有ペーストを所定量均一に塗布し、乾燥して負極活物質含有層を形成した後、圧延処理し、その後、所定の大きさの帯状に切断して負極を得た。

【0025】また、 $\text{LiCoO}_2$ 、92重量部に対して、導電助剤としてアセチレンブラックを3重量部と結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量部添加して混合した。ただし、混合は、上記ポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンにあらかじめ溶解しておき、そのポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液に正極活物質としての $\text{LiCoO}_2$ と導電助剤としてのアセチレンブラックを加えて、充分に混合、分散して正極活物質含有ペーストを調製した。この正極活物質含有ペーストを厚さ  $20 \mu\text{m}$  のアルミニウム箔からなる正極集電体上に所定量均一に塗布し、乾燥して正極活物質含有層を形成した。同様に、上記アルミニウム箔からなる正極集電体の裏面にも上記正極活物質含有ペーストを所定量均一に塗布し、乾燥して正極活物質含有層を形成した後、圧延処理し、その後、所定の大きさの帯状に切断して正極を得た。

【0026】上記のように作製した帯状正極と帯状負極との間に厚さ  $25 \mu\text{m}$  の微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを配置し、渦巻状に巻回して、渦巻状電極体とした後、外径  $18 \text{ mm}$ 、高さ  $67 \text{ mm}$  の有底円筒状の電池ケース内に挿入し、正極リード体および負極リード体の溶接を行った。

【0027】その後、電池ケース内に  $1 \text{ mol/l}$   $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ （体積比1：2）からなる電解液（すなわち、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）との体積比1：2の混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を  $1 \text{ mol/l}$  溶解させてなる非水電解液）を注入した。

【0028】ついで、上記電池ケースの開口部を常法にしたがって封閉し、図1に示す構造で外径  $18 \text{ mm}$ 、高さ  $65 \text{ mm}$  の筒形非水二次電池を作製した。

(5)

特開2002-343353

7

8

【0029】ここで、図1に示す電池について説明すると、1は前記の正極で、2は負極である。ただし、図1では、繁雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用した集電体としての金属箔などは図示していない。そして、これらの正極1と負極2はセパレータ3を介して渦巻状に巻回され、渦巻状電極体にして、前記の特定電解液からなる電解質4と共に電池ケース5内に収容されている。

【0030】電池ケース5はステンレス鋼製で、その底部には上記渦巻状電極体の挿入に先立って、ポリプロピレンからなる絶縁体6が配置されている。封口板7は、アルミニウム製で円板状をしていて、その中央部に薄肉部7aを設け、かつ上記薄肉部7aの周囲に電池内圧を防爆弁9に作用させるための圧力導入口7bとしての孔が設けられている。そして、この薄肉部7aの上面に防爆弁9の突出部9aが溶接され、溶接部分11を構成している。なお、上記の封口板7に設けた薄肉部7aや防爆弁9の突出部9aなどは、図面上での理解がしやすいように、切断面のみを図示しており、切断面後方の輪郭線は図示を省略している。また、封口板7の薄肉部7aと防爆弁9の突出部9aとの溶接部分11も、図面上での理解が容易なように、実際よりは誇張した状態に図示している。

【0031】端子板8は、圧延鋼製で表面にニッケルメッキが施され、周縁部が筒状になった帽子状をしており、この端子板8にはガス排出口8aが設けられる。防爆弁9は、アルミニウム製で円板状をしており、その中央部には発電要素側（図1では、下側）に先端部を有する突出部9aが設けられ、かつ薄肉部9bが設けられ、上記突出部9aの下面が、前記したように、封口板7の薄肉部7aの上面に溶接され、溶接部分11を構成している。絶縁パッキング10は、ポリプロピレン製で環状をしており、封口板7の周縁部の上部に配置され、その上部に防爆弁9が配置されていて、封口板7と防爆弁9とを絶縁するとともに、両者の間から液状の電解質が漏れないように両者の間隙を封止している。環状ガスケット12はポリプロピレン製で、リード体13はアルミニウム製で、前記封口板7と正極1とを接続し、電極体の上部には絶縁体14が配置され、負極2と電池ケース5の底部とはニッケル製のリード体15で接続されている。

【0032】この電池においては、封口板7の薄肉部7aと防爆弁9の突出部9aとが溶接部分11で接触し、防爆弁9の周縁部と端子板8の周縁部とが接触し、正極1と封口板7とは正極側のリード体13で接続されているので、通常の状態では、正極1と端子板8とはリード体13、封口板7、防爆弁9およびそれらの溶接部分11によって電気的接続が得られ、電路として正常に機能する。

【0033】そして、電池が高温にさらされたり、過充電によって発熱するなど、電池に異常事態が起こり、電

池内部にガスが発生して電池の内圧が上昇した場合に、その内圧上昇により、防爆弁9の中央部が内圧方向（図1では、上側の方向）に変形し、それに伴って溶接部分11で一体化されている封口板7の薄肉部7aに剪断力が働いて該薄肉部7aが破断するか、または防爆弁9の突出部9aと封口板7の薄肉部7aとの溶接部分11が剥離した後、この防爆弁9に設けられている薄肉部9bが破裂してガスを端子板8のガス排出口8aから電池外部に排出させて電池の破裂を防止することができるように設計されている。

【0034】実施例2

負極活物質として前記黒鉛Aと黒鉛Cとの重量比70:30の混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして筒形非水二次電池を作製した。

【0035】実施例3

負極活物質として前記黒鉛Aと黒鉛Cとの重量比85:15の混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして筒形非水二次電池を作製した。

【0036】実施例4

負極活物質として前記黒鉛Aと黒鉛Dとの重量比70:30の混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして筒形非水二次電池を作製した。

【0037】実施例5

負極活物質として前記黒鉛Aと黒鉛Dとの重量比85:15の混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして筒形非水二次電池を作製した。

【0038】実施例6

負極活物質として前記黒鉛Bと黒鉛Cとの重量比50:50の混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして筒形非水二次電池を作製した。

【0039】実施例7

負極活物質として前記黒鉛Bと黒鉛Cとの重量比85:15の混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして筒形非水二次電池を作製した。

【0040】実施例8

負極活物質として前記黒鉛Bと黒鉛Dとの重量比50:50の混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして筒形非水二次電池を作製した。

【0041】比較例1

負極活物質として前記黒鉛Aを用いた以外は、実施例1と同様にして筒形非水二次電池を作製した。

【0042】比較例2

負極活物質として前記黒鉛Aと黒鉛Cとの重量比95:5の混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして筒形非水二次電池を作製した。

【0043】比較例3

負極活物質として前記黒鉛Aと黒鉛Cとの重量比20:80の混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして筒形非水二次電池を作製した。

【0044】比較例4

(6)

特開2002-343353

9

10

負極活物質として前記黒鉛Cを用いた以外は、実施例1と同様にして筒形非水二次電池を作製した。

#### 【0045】比較例5

負極活物質として前記黒鉛Aと黒鉛Bとの重量比50:50の混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして筒形非水二次電池を作製した。

#### 【0046】比較例6

負極活物質として前記黒鉛Aと黒鉛Eとの重量比70:30の混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして筒形非水二次電池を作製した。

【0047】以上のようにして作製した実施例1～7および比較例1～6の各電池について、以下に示す条件下でサイクル試験を行い、かつ負荷特性を調べた。すなわち、サイクル試験は、各電池を20℃の環境下で、1.6A (=1C) で4.2Vまで定電流充電し、その後、合計の充電時間が2.5時間になるまで定電圧充電した後、1.6Aで3.0Vまで放電するプロセスを1サイクルとする充放電を繰り返し、1サイクル目の放電容量および500サイクル目の放電容量を測定することによって行った。そして、サイクル特性の評価は、1サイクル目の放電容量に対する500サイクル目の放電容量の\*

\*比率[(500サイクル目の放電容量÷1サイクル目の放電容量)×100]、すなわち、500サイクル目での容量保持率で行った。また、負荷特性は、上記と同様の定電流定電圧充電を行った後、3.2A (=2C) で3.0Vまで放電したときの作動電圧と放電容量を測定し、評価はその平均作動電圧と1Cの放電容量に対する2Cの放電容量の比率[(2Cの放電容量÷1Cの放電容量)×100]で行った。なお、平均作動電圧は、放電カーブから、電圧×電流量の積算値を求め、それを放電容量で除することによって求めた。それらの評価結果を表1に示す。ただし、表1では、スペース上の関係で、黒鉛はすべてA、B、C、D、Eの記号で示し、その混合系と重量比の表示にあたっては、例えば、黒鉛Aと黒鉛Cとの重量比50:50の混合物を、混合系を「A/C」で表示で示し、混合比を上記混合系の表示にあわせて「50/50」で表示する。また、負荷特性を示す1Cの放電容量に対する2Cの放電容量の比率を「容量比2C/1C」で表示する。

【0048】

【表1】

	負極活物質	混合比 (重量比)	サイクル 特性 (%)	初期容量 (mAh)	平均作動 電圧 (V)	容量比 2C/1C (%)
実施例1	A/C	50/50	85	1667	3.55	99
実施例2	A/C	70/30	82	1671	3.55	98
実施例3	A/C	85/15	80	1673	3.54	98
実施例4	A/D	70/30	83	1674	3.55	98
実施例5	A/D	85/15	81	1677	3.55	98
実施例6	B/C	50/50	84	1669	3.64	99
実施例7	B/C	85/15	81	1679	3.54	98
実施例8	B/D	50/50	86	1675	3.56	99
比較例1	Aのみ	100	64	1627	3.40	90
比較例2	A/C	95/5	67	1635	3.44	92
比較例3	A/C	20/80	80	1610	3.55	98
比較例4	Cのみ	100	83	1605	3.55	99
比較例5	A/B	50/50	68	1637	3.43	92
比較例6	A/E	70/30	81	1601	3.53	97

【0049】表1に示すように、黒鉛(1)に属する黒鉛Aや黒鉛Bと黒鉛(2)に属する黒鉛Cや黒鉛Dとを混合して負極活物質として用いた実施例1～8の電池は、いずれも、初期容量が大きく、高容量で、かつ500サイクル目での容量保持率が高く、サイクル特性が優れ、しかも平均作動電圧が高く、容量比2C/1Cが大きく、負荷特性が優れていた。

【0050】これに対して、黒鉛(1)に属する黒鉛A

のみを負極活物質として用いた比較例1の電池は、サイクル特性や負荷特性が実施例1～8の電池に比べて悪い上に、作動電圧が低くなるため容量も小さかった。また、黒鉛(1)に属する黒鉛Aと黒鉛(2)に属する黒鉛Cとを混合していても黒鉛Aの比率が大きすぎて混合比が適切でない比較例2の電池は、サイクル特性や負荷特性が悪い上に、作動電圧が低くなるために容量も小さくなった。そして、黒鉛(1)に属する黒鉛Aの比率が

(7)

特開2002-343353

11

小さく、黒鉛(2)に属する黒鉛Cの比率が大きい比較例3の電池は、サイクル特性や負荷特性は良好であるものの、容量が小さかった。

【0051】また、黒鉛(2)に属する黒鉛Cのみを負極活物質として用いた比較例4の電池は、サイクル特性や負荷特性は良好であるものの、容量が小さく、いずれも黒鉛(1)に属する黒鉛Aと黒鉛Bとを混合して負極活物質として用いた比較例5の電池は、サイクル特性や負荷特性が悪かった。すなわち、結晶性の高い黒鉛同士を混合しても、サイクル特性や負荷特性に対する改善効果は認められなかった。そして、結晶性が低く黒鉛(2)にも属さない黒鉛Eを黒鉛(1)と混合して負極活物質として用いた比較例6の電池では、容量が小さかった。

【0052】また、上記実施例1～3の電池内で特性を比較してみると、黒鉛(1)に属する黒鉛Aが増えるにしたがって容量は大きくなっていくものの、サイクル特性や負荷特性は低下していく傾向があった。そして、黒\*

12

\* 鉛Aのみを負極活物質として用いた比較例1の電池がこれら実施例1～3の電池より容量が小さくなったのは、前記したように作動電圧が低いことに基づくものであり、黒鉛(1)に属する黒鉛Aと黒鉛(2)に属する黒鉛Cとを混合することにより、容量に関しても相乗効果が認められた。

【0053】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、高容量で、かつサイクル特性および負荷特性が優れた非水二次電池を提供することができた。

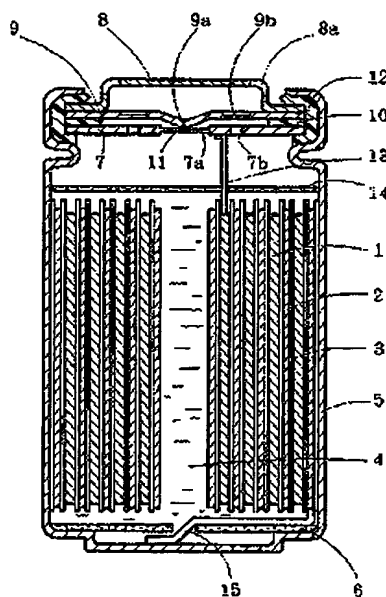
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水二次電池の一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電解質

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 石澤 政嗣  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
ケセル株式会社内

(8)

特開2002-343353

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AL07  
AL19 AM03 AM05 AM07 AM12  
AM16 BJ02 BJ14 DJ17 HJ01  
HJ04  
5H05G AA02 AA07 AA08 BA17 CA08  
CA09 CB08 CB29 DA03 HA01  
HA04